

УДК 66.09

ПИРОЛИЗ ПРИРОДНОГО ГАЗА В РАСПЛАВЕ ХЛОРИДА НАТРИЯ

В. Ю. Тарасов

Кандидат технических наук

Кафедра общей и физической химии
Технологический институт Восточноукраинского
национального университета им. В. Даля
пр. Советский, 59-а, г. Северодонецк,
Луганской обл., Украина, 93400
Контактный тел.: 050-904-55-49
E-mail: vatarasov@rambler.ru

Розроблена модель високотемпературної газорідинної системи. Проведено дослідження впливу надлишкового тиску в інтервалі від 650 до 7470 Па. Показано вплив конструкції газорозподільного пристрою на процес піролізу природного газу у розплаві хлориду натрію

Ключові слова: піроліз, рідкий високотемпературний теплоносій, водень

Разработана модель высокотемпературных газожидкостных систем. Проведена серия экспериментов с изменением избыточного давления газа в точке его ввода в жидкость в пределах от 650 до 7470 Па. Показано влияние конструкции газораспределительного устройства на процесс пиролиза природного газа в расплаве хлорида натрия

Ключевые слова: пиролиз, жидкий высокотемпературный теплоноситель, водород

Введение

Водород является одним из базовых реагентов для химической и нефтехимической отраслей промышленности. Планируется его широкое использование как экологически совершенного топлива для двигателей внутреннего сгорания.

Анализ литературных данных и постановка проблемы

Мировое производство водорода главным образом паровой конверсией природного газа достигло более 50 млн. т/год [1]. Передовые зарубежные технологии обеспечивают расход природного газа 0,4 нм³ на 1 нм³ водорода [2]. Альтернативные технологии газификация углеродсодержащих материалов, пиролиз и электролиз станут конкурентоспособными при наличии дешевого источника энергии и сырья. Снизить сырьевые, энергетические, капитальные затраты, и решить экологические проблемы производства водорода можно, только принципиально изменив идеологию переработки сырья. Анализ промышленной практики и научной литературы показал целесообразность получения водорода пиролизом углеводородного сырья [3].

Цель и задачи исследования

Целью работы было получение водорода пиролизом природного газа в жидком высокотемпературном теплоносителе и изучение влияния продуктов реакции на процесс.

Экспериментальные данные и их обработка

Проведены исследования влияния конструкции распределительного устройства с одной точкой ввода [4] на модельной и рабочей жидкости на условия

формирования и отрыва пузырька. Выделен диапазон граничных скоростей характеризующие гидродинамический режим в реакторе процесса пиролиза углеводородных газов в жидком высокотемпературном теплоносителе. В качестве теплоносителя выбран расплав хлорида натрия.

Общее давление (р) в реакторе равно сумме давления окружающей среды (р_{атм}) и избыточному давлению (р_{изб}). Избыточное давление газа определяется сопротивлением: сухого диспергирующего устройства (Δр₁), силами поверхностного натяжения (Δр₂), сопротивлением газожидкостного слоя (Δр₃) и линии отвода газообразных продуктов (Δр₄)

$$p = p_{\text{атм}} + p_{\text{изб}} = p_{\text{атм}} + (\Delta p_1 + \Delta p_2 + \Delta p_3 + \Delta p_4).$$

Влияние сопротивления сухого диспергирующего устройства, определяется зависимостью рабочего сечения от количества подаваемого ПГ. Изменение диаметра выходного отверстия трубки с 1 до 5 увеличивает содержание водорода в газообразных продуктах реакции в 1,2 – 1,8 раз. Использование жидкого однокомпонентного теплоносителя, который в данных условиях существенно не изменяет своих физических свойств, позволяет принять что Δр₂=const и не учитывать его вклад в общее давление.

При температуре 1233 К была проведена серия экспериментов с изменением избыточного давления газа в точке его ввода в жидкость в пределах от 50 до 7000 Па за счет изменения сопротивления линии отвода газообразных продуктов (Δр₄) [5]. Повышение давления с 49 до 7000 Па привело к снижению содержания водорода в 2,2 раза. При этом увеличение давления до ≈ 20 МПа приведет изменению газожидкостной структуры расплава теплоносителя и нивелирует перемешивание газовым потоком в слое теплоносителя высотой 200 мм в интервале скоростей ввода сырья от 2 до 20 м/с.

Для определения влияния сопротивления газожидкостного слоя (Δр₃) на пиролиз ПГ была проведена серия опытов с изменением глубины точки ввода ПГ в

расплав при $\Delta p_4 = 49$ Па и температуре 1233 К. Принимая, что сопротивление газожидкостного слоя равно статистическому давлению слоя $\Delta p_4 = gq_{ж}h_0$. Глубину погружения (h_0) изменяли от 20 до 120 мм (соответственно от 300 до 1800 Па). По результатам опытов изменение содержания H_2 в продуктах реакции составляло не более 2% [6]. Следовательно Δp_4 при обработке результатов не учитывалось.

При описании эксперимента использовали результаты исследований, полученные при концентрации углерода в расплаве менее 0,1 мг/г.

Влияние роста давления в системе (сопротивления в линии отвода газообразных продуктов) на процесс пиролиза ПГ согласуется с общепринятыми положениями [7].

В работах [8] по моделированию взаимодействия в двухфазном потоке любой мощности, для каждой его отдельной области принимается:

- взаимное влияние потоков от различных отверстий, выражающееся в перекрытии реакционных зон и взаимодействии струи с волнами расплава, вызванными работой соседней струи, отсутствует;

- суммарная поверхность взаимодействия при продувке через несколько отверстий считается как результат, полученный для одного отверстия, умноженный на их количество.

Проведенные исследования (табл. 1) показали, что в реакторе общей площадью ($F_{общ}$) и скорости выхода газа из отверстия ввода сырья ($d_{тр} = 2,5$ мм) при расходе ПГ в пределах 4,7–34,9 л/ч зависимость протекания процесса пиролиза от изменения сечения реактора. При росте количества подаваемого ПГ более чем в 7 раз содержание водорода в продуктах реакции снижается на 30–40%.

Таблица 1

Влияние диаметра реактора на пиролиз ПГ

| Диаметр реактора, мм | Компонент, % об.* | Расход природного газа, л/ч | | | | | | |
|----------------------|-------------------|-----------------------------|------|------|------|------|------|------|
| | | 4,7 | 7,7 | 10,7 | 16,1 | 21,5 | 28,2 | 34,9 |
| 26 | H_2 | 36,2 | 29 | 27,2 | 27 | 24,5 | 20,8 | 21,2 |
| | CH_4 | 62,7 | 69,9 | 71,4 | 71,9 | 74,3 | 78,1 | 77,8 |
| 31 | H_2 | 28,0 | 25,0 | 22,2 | 17,2 | 17,8 | 15,2 | 16,1 |
| | CH_4 | 71,0 | 73,8 | 76,5 | 81,5 | 80,9 | 83,5 | 82,8 |
| 37 | H_2 | 14,0 | 11,8 | 11,5 | 10,3 | 9,2 | 8,7 | 7,8 |
| | CH_4 | 85,0 | 86,8 | 87,2 | 88,6 | 89,7 | 90,2 | 90,8 |
| 45 | H_2 | 9,0 | 8,6 | 8,4 | 7,8 | 7,3 | 7,0 | 6,6 |
| | CH_4 | 89,8 | 90,1 | 90,3 | 90,9 | 91,6 | 92,0 | 92,3 |

* – содержание азота (1,0–1,2%).

Увеличение сечения реактора приводит к аналогичному эффекту. Изменение сечения реактора позволило определить влияние интенсивности перемешивания теплоносителя на процесс пиролиза, а также конструктивные особенности распределительного

устройства. Шаг между отверстиями в распределительном устройстве не более 13 мм.

Для определения влияния количества точек ввода сырья на процесс пиролиза ПГ в ЖВТ и подтверждения принятого выше шага между отверстиями проведены исследования с изменением точек ввода ПГ от 1 до 4. Все точки ввода были из трубок диаметром 2,5 мм расположенная в шахматном порядке с шагом $t = 10$ мм.

В каждую точку ввода подавалось заданное количество ПГ: 16,1 или 26 л/ч. Подключение всех трубок производилось последовательно с постепенным увеличением производительности реактора [7]. Результаты представлены в табл. 2.

Таблица 2

Состав газа пиролиза природного газа (%об)

| G_p , л/ч | Компонент, % об | Площадь, $F_{раб}$, мм ² и количество точек ввода ПГ (п, шт.) | | | |
|-------------|-----------------|---|---------|----------|----------|
| | | 4,9 (1) | 9,8 (2) | 14,7 (3) | 19,6 (4) |
| 16,1 | H_2 | 6,4 | 6,2 | 5,7 | 3,5 |
| | CH_4 | 92,5 | 92,7 | 93,3 | 95,4 |
| | N_2 | 1,1 | 1,1 | 1 | 1,1 |
| 26 | H_2 | 4,1 | 3,8 | 3,5 | 3,2 |
| | CH_4 | 94,9 | 95,1 | 95,5 | 95,8 |
| | N_2 | 1 | 1,1 | 1 | 1 |

При подаче в каждую трубку 16,1 л/ч и доведением общего расхода до 64,4 л/ч, содержание H_2 в продуктах реакции уменьшилось с 6,4 до 3,5% об. Абсолютная величина снизилась на 2,9% об., относительная на 45%, но сьем водорода с объема реактора увеличился при введении 4-х точек ввода более чем в 2 раза.

Повышение общего расхода в каждую трубку до 26 л/ч, а при включении в работу всех 4-х точек ввода ПГ – до 104 л/ч, привело к снижению содержания водорода с 4,1 до 3,2% об. Абсолютная величина уменьшилась на 0,9% об., относительная на 22%, но сьем водорода с объема реактора увеличился при введении 4-х точек ввода более чем в 3 раза.

Результаты, полученные при изменении очередности подключения трубок, показали, что взаимное влияние газовых потоков от различных диспергирующих устройств друг на друга, выражающееся как в перекрытии реакционных зон, так и во взаимодействии струи с волнами расплава, вызванными работой соседней точки ввода, присутствуют.

Выводы

В ходе теоретических и экспериментальных исследований были показаны преимущества одностадийного процесса получения концентрированного водорода и активного углерода. Полученные результаты позволяют определить конструктивные особенности распределительных устройств аппаратов с расплавами неорганических веществ.

Литература

1. The Impact of Increased Use of Hydrogen on Petroleum Consumption and Carbon Dioxide Emissions, Energy Information Association, U.S. Department of Energy, Washington, DC, – 2008. – p. 84. – web site : [http://www.eia.doe.gov/oiaf/servicerpt/hydro/pdf/oiafneaf\(08\)04.pdf](http://www.eia.doe.gov/oiaf/servicerpt/hydro/pdf/oiafneaf(08)04.pdf).
2. Переработка углеводородов // Нефтегазовые технологии. – 2005. – № 3. – С. 83–85.
3. Производство водорода пиролизом природного газа и синтез аммиака / М.А. Гликин, И.М. Гликина, М.А. Рогалева [и др.] // Научно-технические новости. – 2003. – Спецвыпуск. – С. 16–22.
4. Пиролиз природного газа. Производство водорода в жидком высокотемпературном теплоносителе / М.А. Гликин, В.Ю. Тарасов, И.М. Гликина [и др.] // Хімічна промисловість України. – 2005. – № 4. – С. 18–24
5. Нова енергозберігаюча технологія виробництва водню / М.А. Гликин, В.Ю. Тарасов, И.М. Гликина [и др.] // Вісник Нац. у-ту „Львівська політехніка”. Сер. хімія, технологія речовин та їх застосування. – 2006. – № 553. – с. 144 – 149.
6. Производство водорода пиролизом природного газа. Исследование в жидком высокотемпературном теплоносителе М.А. Гликин, В.Ю. Тарасов, И.М. Гликина [и др.] // Хімічна промисловість України. – 2006. – № 1(72). – с. 38–42.
7. Ямпольский Ю. П. Элементарные реакции и механизм пиролиза углеводородов / Ю. П. Ямпольский – М.: Химия, 1990. – 212с.
8. Минаев Ю.А. Физико-химия в металлургии : уч. пособие для вузов / Ю.А. Минаев, В.В. Яковлев. – М.: МИСИС, 2001. – 320 с.

Abstract

Hydrogen is the main component for nitrogen fertilizers production, hydrogenation processes of oil products and other reagents in organic, inorganic, and metallurgical production. The only large-capacity process in the industry is a multistage catalytic vaporous conversion of natural gas. It is possible to reduce raw materials, energy, capital expenditures, and to solve environmental problems of hydrogen production, if only the ideology of raw materials processing is changed.

The article is devoted to the natural gas pyrolysis and its energy supply of the oxidation of formed carbon in the liquid coolant that will justify a new one-stage production technology of hydrogen.

The influence of the switchgear on the model and the working fluid was studied. The melt of sodium chloride was chosen as a coolant. The impact of resistance of the dry disperse device is defined by the dependence of the net section from the amount of natural gas. At temperature of coolant 1233 K the change of diameter of the collimator port of the pipe from 1 to 5mm increases the concentration of hydrogen in gaseous products of the reaction 1.2 - 1.8 times. Increase of gas positive pressure of the system over the range 50 to 7000 Pa, reduces the hydrogen content 2.2 times. The increase of the working surface of the disperse device showed that mutual overlap of reaction zones and the interaction of the jet with the waves of the melt, caused by the operation of adjacent point of entry, are present.

Key words: pyrolysis, liquid high temperature coolant, hydrogen

Приведено спосіб отримання гідроксохлоридів алюмінію із гідроксиду алюмінію та соляної кислоти при використанні тиску на першій стадії та вакууму на другій стадії процесу. Вивчено ефективність освітлення природної води даними коагулянтами

Ключові слова: коагулянт, освітлення води, гідроксохлориди алюмінію

Приведены способы получения гидроксохлоридов алюминия из гидроксида алюминия и соляной кислоты при использовании давления на первой стадии и вакуума на второй стадии процесса. Изучена эффективность осветления природной воды данными коагулянтами

Ключевые слова: коагулянт, освещение воды, гидроксохлориды алюминия

УДК 628.10(088.8)

СИНТЕЗ КОАГУЛЯНТІВ ДЛЯ ІНТЕНСИФІКАЦІЇ ПРОЦЕСІВ ОСВІТЛЕННЯ ВОДИ

Т.О. Шаблій

Кандидат технічних наук, доцент

Кафедра екології та технології рослинних полімерів
Національний технічний університет України «Київський

Політехнічний інститут»

Пр. Перемоги, 37,, м. Київ, Україна, 03056

Контактний тел. (044) 236-60-83

E-mail: tania1@voliacable.com